

DOCKET NO.: 218104US0PCT

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Francois DUPONT et al.

SERIAL NO.: NEW U.S. PCT APPLICATION

FILED: HERewith

INTERNATIONAL APPLICATION NO.: PCT/FR00/01992

INTERNATIONAL FILING DATE: July 10, 2000

FOR: A NOVEL WATER-RETENTION AGENT WATER-SOLUBLE IN A NEUTRAL OR ALKALINE MEDIUM OF THE VINYL-ACRYLIC COPOLYMER TYPE, APPLICATIONS TO COATING COLORS FOR PAPER AND CARDBOARD, AND COATING COLORS AND PAPERS AND CARDBOARDS THUS OBTAINED

REQUEST FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. 119
AND THE INTERNATIONAL CONVENTION

Assistant Commissioner for Patents
Washington, D.C. 20231

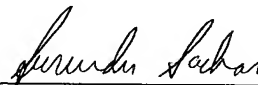
Sir:

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicant claims as priority:

| <u>COUNTRY</u> | <u>APPLICATION NO</u> | <u>DAY/MONTH/YEAR</u> |
|----------------|-----------------------|-----------------------|
| France | 99 09416 | 16 July 1999 |

Certified copies of the corresponding Convention application(s) were submitted to the International Bureau in PCT Application No. PCT/FR00/01992. Receipt of the certified copy(s) by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.

Respectfully submitted,
OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, P.C.



Norman F. Oblon
Attorney of Record
Registration No. 24,618
Surinder Sachar
Registration No. 34,423



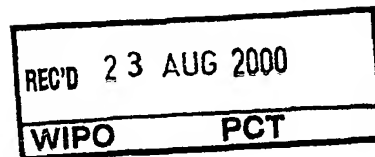
22850

(703) 413-3000
Fax No. (703) 413-2220
(OSMMN 1/97)





PCT/FR 00/01992



#2

BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 27 JUIN 2000

Pour le Directeur général de l'Institut
national de la propriété industrielle
Le Chef du Département des brevets

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

Martine PLANCHE

INSTITUT
NATIONAL DE
LA PROPRIÉTÉ
INDUSTRIELLE

SIEGE
26 bis, rue de Saint Petersburg
75800 PARIS Cédex 08
Téléphone : 01 53 04 53 04
Télécopie : 01 42 93 59 30

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE

26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08
Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

Confirmation d'un dépôt par télécopie ☐

Cet imprimé est à remplir à l'encre noire en lettres capitales

| | | | |
|---|--|--|--|
| DATE DE REMISE DES PIÈCES 16 JUIL. 1999 N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL 9909416 DÉPARTEMENT DE DÉPÔT LY DATE DE DÉPÔT 16 JUIL 99 | | 1 NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE COATEX S.A. Département Propriété Industrielle Eric HESSANT 35 rue Ampère 69730 GENAY | |
| 2 DEMANDE Nature du titre de propriété industrielle <input checked="" type="checkbox"/> brevet d'invention <input type="checkbox"/> demande divisionnaire <input type="checkbox"/> certificat d'utilité <input type="checkbox"/> transformation d'une demande de brevet européen <input type="checkbox"/> demande initiale <input type="checkbox"/> brevet d'invention <input type="checkbox"/> certificat d'utilité n° | | n° du pouvoir permanent 05676 références du correspondant BRO083 téléphone 04-72-08-20-00 date | |
| Établissement du rapport de recherche <input type="checkbox"/> différé <input checked="" type="checkbox"/> immédiat Le demandeur, personne physique, requiert le paiement échelonné de la redevance <input type="checkbox"/> oui <input checked="" type="checkbox"/> non Titre de l'invention (200 caractères maximum) "Nouvel agent de rétention d'eau hydrosoluble en milieu neutre ou alcalin de type copolymère vinylique-acrylique, applications aux sauces de couchage pour papier et carton, et sauces de couchage et papiers et cartons ainsi obtenus". | | | |
| 3 DEMANDEUR (S) n° SIREN 9 71 5 09 0 7 code APE-NAF Nom et prénoms (souligner le nom patronymique) ou dénomination COATEX | | Forme juridique Société Anonyme | |
| Nationalité (s) Française Adresse (s) complète (s) COATEX S.A. 35 rue Ampère 69730 GENAY | | Pays FRANCE | |
| 4 INVENTEUR (S) Les inventeurs sont les demandeurs <input type="checkbox"/> oui <input checked="" type="checkbox"/> non En cas d'insuffisance de place, poursuivre sur papier libre <input type="checkbox"/> Si la réponse est non, fournir une désignation séparée | | | |
| 5 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES <input type="checkbox"/> requise pour la 1ère fois <input type="checkbox"/> requise antérieurement au dépôt ; joindre copie de la décision d'admission | | | |
| 6 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE pays d'origine : _____ numéro : _____ date de dépôt : _____ nature de la demande : _____ | | | |
| 7 DIVISIONS antérieures à la présente demande n° _____ date _____ n° _____ date _____ | | | |
| 8 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE (nom et qualité du signataire - n° d'inscription) Eric HESSANT (P.G. n° 05676) Mandataire COATEX S.A. | | SIGNATURE DU PRÉPOSÉ À LA RÉCEPTION D. GIRAUD SIGNATURE APRÈS ENREGISTREMENT DE LA DEMANDE À L'INPI | |

DÉSIGNATION DE L'INVENTEUR

(si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

DIVISION ADMINISTRATIVE DES BREVETS

26bis, rue de Saint-Petersbourg

75800 Paris Cédex 08

Tél. : 01 53 04 53 04 - Télécopie : 01 42 93 59 30

N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL

9909416

TITRE DE L'INVENTION :

"Nouvel agent de rétention d'eau hydrosoluble en milieu neutre ou alcalin de type copolymère vinylique-acrylique, applications aux saucés de couchage pour papier et carton, et saucés de couchage et papiers et cartons ainsi obtenus".

LE(S) SOUSSIGNÉ(S)

Eric HESSANT (P.G. n° 05676)
Mandataire COATEX S.A.

DÉSIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) (indiquer nom, prénoms, adresse et souligner le nom patronymique) :

DUPONT François
85 rue Deleuvre
69004 LYON - FRANCE

GRONDIN Henri
18 rue du Professeur Perrin
69580 SATHONAY VILLAGE - FRANCE

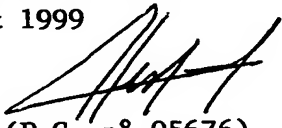
RAVET Georges
Route Louis Pradel
69290 SAINT-GENIS-LES-OLLIERES - FRANCE

SUAU Jean-Marc
Le Perrault
69480 LUCENAY - FRANCE

NOTA : A titre exceptionnel, le nom de l'inventeur peut être suivi de celui de la société à laquelle il appartient (société d'appartenance) lorsque celle-ci est différente de la société déposante ou titulaire.

Date et signature (s) du (des) demandeur (s) ou du mandataire

Le 16 juillet 1999


Eric HESSANT (P.G. n° 05676)
Mandataire COATEX S.A.

| PAGE(S) DE LA DESCRIPTION OU DES REVENDEICATIONS OU PLANCHE(S) DE DESSIN | | | R.M.* | DATE DE LA CORRESPONDANCE | TAMPON DATEUR DU CORRECTEUR |
|---|--------------|------------|-------|---------------------------------|-----------------------------------|
| Modifiée(s) | Supprimée(s) | Ajoutée(s) | | | |
| 19, 20 | | | | 22/10/99 | D A D - 26 OCT. 1999 |
| | | | | | |
| | | | | | |
| | | | | | |
| | | | | | |
| | | | | | |
| | | | | | |
| | | | | | |
| | | | | | |

Un changement apporté à la rédaction des revendications d'origine, sauf si celui-ci découle des dispositions de l'article R.612-36 du code de la Propriété Intellectuelle, est signalé par la mention «R.M.» (revendications modifiées).

RT 244/210198

DOCUMENT COMPORTANT DES MODIFICATIONS

| PAGE(S) DE LA DESCRIPTION OU DES REVENDEICATIONS OU PLANCHE(S) DE DESSIN | | | R.M.* | DATE DE LA CORRESPONDANCE | TAMPON DATEUR DU CORRECTEUR |
|---|--------------|------------|-------|---------------------------------|-----------------------------------|
| Modifiée(s) | Supprimée(s) | Ajoutée(s) | | | |
| planche 1/2 | | | | 22/10/99 | D A D - 26 OCT. 1999 |
| | | | | | |
| | | | | | |
| | | | | | |
| | | | | | |
| | | | | | |
| | | | | | |
| | | | | | |
| | | | | | |

Un changement apporté à la rédaction des revendications d'origine, sauf si celui-ci découle des dispositions de l'article R.612-36 du code de la Propriété Intellectuelle, est signalé par la mention «R.M.» (revendications modifiées).

NOUVEL AGENT DE RETENTION D'EAU HYDROSOLUBLE EN MILIEU NEUTRE
OU ALCALIN DE TYPE COPOLYMERE VINYLIQUE-ACRYLIQUE,
APPLICATIONS AUX SAUCES DE COUCHAGE POUR PAPIER ET CARTON,
SAUCES DE COUCHAGE ET PAPIERS ET CARTONS AINSI OBTENUS

- 5 La présente invention concerne le secteur technique de la fabrication des papiers et cartons, et notamment le secteur des agents de rétention d'eau et des agents modificateurs de rhéologie utilisés pour la fabrication de sauces de couchage.

On sait que, dans les techniques de couchage des feuilles de papier, cartons ou analogues, on dépose sur la ou les surfaces du support une composition de couchage qui peut contenir
10 une ou plusieurs charges minérales, un ou plusieurs liants et divers additifs.

Parmi ces additifs, on peut citer les agents de rétention d'eau, à ne pas confondre avec les agents de rétention de fines ou de charge sur la toile lors de la fabrication du papier.

Une composition pour couchage de papier est généralement constituée d'une charge qui peut être un ou plusieurs pigments, d'un ou plusieurs liants polymère et de divers additifs
15 tels que notamment un lubrifiant comme un stéarate de calcium, une cire, ou un ester d'acide gras, et éventuellement des agents anti-mousse, et analogues, bien connus de l'homme du métier.

Après dépôt sur le support, la sauce de couchage possède une tendance naturelle à transférer dans le support, tout ou partie de l'eau et des parties hydrosolubles qu'elle
20 contient. Il faut contrôler une migration trop rapide qui nuirait aux caractéristiques physiques et optiques de la couche.

On cherche donc à retenir l'eau dans la composition ou sauce de couchage. Aussi, cette rétention d'eau doit elle être contrôlée, pour éviter une évolution de la rhéologie de la sauce de couchage non utilisée et recyclée dans le procédé de couchage.

25 On utilise habituellement comme agent rétenteur d'eau des agents naturels ou synthétiques comme la carboxyméthylcellulose (CMC), l'amidon, des alcools polyvinyliques (PVA) ou

encore certains latex ou émulsions de polymères hautement carboxylés ou des polycarboxylates, par exemple de type polyacrylate. De tels produits sont décrits par exemple dans le brevet EP 0 509 878.

5 Une classe particulière d'agents de rétention est dite polymères gonflables aux alcalis, et est décrite dans le brevet précité, et comme art antérieur dans le brevet US 4,780,500 qui décrit des agents de rétention d'eau constitués essentiellement de monomère d'acide acrylique et secondairement de monomère d'acide itaconique, de poids moléculaire de 100 000 à 800 000.

10 On sait par ailleurs que des produits connus de type PVA ou CMC ont une utilisation limitée à cause des hautes viscosités qu'ils développent dans les sauces de couchage parallèlement à leur efficacité sur la rétention d'eau.

Ainsi, de tels additifs posent les problèmes suivants :

- 15 - obligation de compatibilité avec les autres ingrédients de la sauce de couchage, comme les pigments tels que les carbonates, le kaolin et analogues, ou les liants comme les latex de type SBR (latex « styrène-butadiène-rubber »), et autres ingrédients bien connus de l'homme du métier ;
- augmentation de la viscosité jusqu'à des valeurs qui ne sont pas optimales pour la préparation et l'emploi de la sauce de couchage ;
- 20 - risque d'affecter la machinabilité ;
- risque d'affecter les propriétés de la sauce de couchage ou des propriétés du papier couché fabriqué, telles que la bonne brillance ;
- les éclaboussures de couche ;
- 25 - la formation de baves lors du dépôt pouvant aller jusqu'à la présence de rayures sur le papier couché encore appelé phénomène de « bleeding ».

Le problème posé par les insuffisances actuelles de la technologie en la matière est donc de parvenir à concilier des impératifs souvent contradictoires, comme notamment l'obligation d'une excellente rétention d'eau de la sauce de couchage, que l'on ne sait obtenir que par ajout d'additifs augmentant la viscosité de la sauce mais qui peuvent poser des problèmes

5 de machinabilité et également des problèmes du fait que, par hypothèse, la viscosité de la sauce devient trop élevée par rapport à la valeur optimale qui serait souhaitable.

L'invention concerne en particulier des agents visant à obtenir les propriétés ci-dessus.

On a cherché dans l'art antérieur à résoudre ce problème de diverses manières, notamment dans les documents suivants, que l'on peut classer en plusieurs catégories.

10 On a notamment cherché dans l'art antérieur à produire des agents consistant en copolymères non hydrosolubles, comme par exemple dans le document de brevet allemand DD 231 819, qui vise des liants adaptés aux sauces de couchages et qui procurent des effets défavorables aux propriétés rhéologiques.

Le brevet US 4,474,919 décrit également des agents non hydrosolubles du type latex

15 contenant du styrène et par exemple de l'acide acrylique.

De même, le brevet FR 2 675 165 concerne une composition pour le couchage du papier à pH alcalin comportant un mélange de deux latex insolubles de granulométries spéciales, ces granulométries formant l'enseignement essentiel de ce brevet, et un pigment minéral lui aussi bien spécifié, visant à améliorer la rétention d'eau et la machinabilité, avec une

20 viscosité « convenable ». A noter que la granulométrie est également l'enseignement principal du brevet FR 2 740 456.

De même, on connaît le document JP 58-054096 qui décrit des agents qui, en fonction des proportions de leurs composants, sont des latex.

On citera encore le brevet JP-56101996 qui concernant un mélange d'un copolymère de

25 styrène et hémies-ter de l'acide maléique et d'un terpolymère de styrène, acide acrylique et ester acrylique, ne dit rien sur la maîtrise simultanée de la viscosité et de la rétention d'eau de la sauce de couchage.

La même analyse s'applique au brevet JP-56101995.

De même, le brevet DD 151 463 décrit un latex régulateur de viscosité qui est du type liant classique et ne concerne que l'amélioration de la viscosité et pas de la rétention d'eau.

5 Le brevet US 5,650,458 décrit également des compositions à base de mélanges de polymères du styrène et éventuellement d'acide acrylique, de phtalate de butyl- benzyle, de latex butadiène-styrène, et d'un copolymère de styrène et d'acide acrylique. Ce document ne concerne que la rétention d'eau et la qualité du papier final.

10 Egalement, le brevet JP-55018423 décrit un copolymère d'acide acrylique et d'autres monomères comme le styrène afin de produire un simple dispersant qui n'améliore que les caractéristiques d'écoulement de la sauce.

Ainsi, le styrène et les monomères (méth)acryliques sont naturellement des monomères connus de manière générale dans le domaine des sauces de couchage pour papier, et également dans bien d'autres domaines comme les dispersants, les agents pour peinture, etc....

15 Comme on le voit à la lecture de l'analyse ci-dessus, l'art antérieur ne dirige pas particulièrement l'homme du métier vers un choix de comonomères pour résoudre les problèmes dont l'invention vise la solution.

20 Au contraire, l'art antérieur montre que de nombreux comonomères sont utilisés dans des buts différents ou très spécifiques, comme les propriétés de viscosité, ou la rétention d'eau, ou comme dispersants, etc.... ou comme liants classiques, ou co-liants, etc.... et pour préparer aussi bien des copolymères hydrosolubles qu'insolubles.

Le mérite de l'invention est d'avoir abordé le problème sous un angle différent en recherchant un agent unique qui permette de résoudre l'ensemble du problème ci-dessus et de ses composantes techniques également décrites ci-dessus.

25 Il a été maintenant découvert que l'utilisation de certains copolymères permet de régler simultanément d'une part la rétention d'eau de sauces de couchage papetières pour la

fabrication de papier et carton, et d'autre part la viscosité desdites sauces.

Ainsi un des buts de l'invention consiste en l'utilisation, pour la fabrication des sauces de couchage papetières, d'un copolymère comme agent permettant de régler simultanément la rétention d'eau de la sauce de couchage et sa viscosité Brookfield c'est-à-dire permettant
 5 d'obtenir simultanément une rétention d'eau élevée de la sauce de couchage et une viscosité Brookfield faible de ladite sauce de couchage ou encore une rétention d'eau élevée de la sauce de couchage et une viscosité Brookfield élevée de ladite sauce de couchage lorsque cette dernière est souhaitée par l'utilisateur final.

Cette utilisation est caractérisée en ce que ledit copolymère est hydrosoluble en milieu
 10 neutre ou alcalin et en ce qu'il consiste en copolymères composés de :

A) 25 % à 45 % en poids de motifs monomères dont l'homopolymère a une $T_g > 90^\circ\text{C}$,

B) 30 % à 65 % en poids de motifs monomères anioniques,

C) 0 % à 30 % en poids de motifs monomères non ioniques autres que les monomères A),

D) 0 % à 5 % en poids de motifs monomères réticulants.

15 Par copolymère hydrosoluble en milieu neutre ou alcalin, la Demanderesse entend des copolymères qui donnent une solution homogène, limpide à trouble en milieu neutre ou alcalin.

Selon un mode de réalisation préféré, l'invention propose l'utilisation d'un agent d'une
 20 part réglant la rétention d'eau de sauces de couchage pour la fabrication du papier et carton, et d'autre part permettant de régler sans additifs complémentaires la viscosité de ladite sauce de couchage, utilisation caractérisée en ce que ledit agent est hydrosoluble en milieu neutre ou alcalin et en ce qu'il consiste en copolymères composés de :

A) 25 % à 45 % en poids de motifs monomères choisis parmi le styrène, l' α -méthylstyrène

et leurs dérivés ou encore parmi le méthacrylate de méthyle,

B) 30 % à 65 % en poids de motifs monomères anioniques choisis parmi l'acide acrylique ou l'acide méthacrylique ou leurs mélanges et éventuellement choisi parmi :

- l'acide acrylamido propane sulfonique ou AMPS,
- 5 - les phosphates ou sulfates ou phosphonates ou sulfonates de (méth)acrylate d'éthylène glycol ou de propylène glycol,
- le métallylsulfonate (MTAS) ou l'allylsulfonate de sodium,
- l'acide itaconique,
- le styrène sulfonate de sodium,
- 10 - l'anhydride tétrahydrophtalique.

C) 0 % à 30 % en poids de motifs monomères non ioniques autres que les monomères A) choisis d'une manière non limitative parmi les esters ou éthers d'acide acrylique ou méthacrylique, les monomères oxyalkylés à insaturation éthylénique terminés par une chaîne, linéaire ou ramifiée telle que les groupes linéaires ou ramifiés alkyle, aryle, 15 alkylaryle, arylalkyle ayant 1 à 50 atomes de carbone et notamment les groupes di-, tri- et tétrastyrylphénol, les nonylsphénols et autres ou encore choisis parmi les esters vinyliques, les éthers allyliques ou encore le diisobutylène, la vinylpyrrolidone, la vinylcaprolactame, l'acrylonitrile, les insaturés uréthannes, les acrylamides et méthacrylamides substitués ou non,

20 D) 0 % à 5 % en poids de motifs monomères réticulants choisis parmi les monomères possédant au moins deux insaturations éthyléniques.

Selon un mode particulier de réalisation, l'invention propose l'utilisation d'un agent d'une part réglant la rétention d'eau de sauces de couchage pour la fabrication du papier et carton, et d'autre part permettant de régler sans additifs complémentaires la viscosité de

ladite sauce de couchage, utilisation caractérisée en ce ledit agent est hydrosoluble en milieu neutre ou alcalin et en ce qu'il consiste en copolymères composés de :

- A) 25 % à 45 % en poids de motifs monomères choisis parmi le styrène, l' α -méthylstyrène et leurs dérivés ou encore parmi le méthacrylate de méthyle,
- 5 B) 30 % à 65 % en poids de motifs monomères anioniques choisis parmi l'acide acrylique ou l'acide méthacrylique ou leurs mélanges et éventuellement choisi parmi :
- l'acide acrylamido propane sulfonique ou AMPS,
 - les phosphates ou sulfates ou phosphonates ou sulfonates de (méth)acrylate d'éthylène glycol ou de propylène glycol,
- 10 - le métallylsulfonate (MTAS) ou l'allylsulfonate de sodium,
- l'acide itaconique,
 - le styrène sulfonate de sodium,
 - l'anhydride tétrahydrophthalique.
- 15 C) 0 % à 30 % en poids de motifs monomères non ioniques autres que les monomères A) choisis d'une manière plus particulière parmi les acrylates ou méthacrylates de méthyle, éthyle, butyle, 2-éthyl-hexyle, d'éthylène ou propylène glycol, les acrylates ou méthacrylates oxyéthylés terminés par une chaîne, linéaire ou ramifiée telle que les groupes linéaires ou ramifiés alkyle, aryle, alkylaryle, arylalkyle ayant 1 à 50 atomes de carbone et notamment les groupes di-, tri- et tétrastyrylphénol, les nonylsphénols,
- 20 l'acétate de vinyle, les éthers allyliques ou encore le diisobutylène, la vinylpyrrolidone, la vinylcaprolactame, l'acrylonitrile, les acryluréthannes, les méthacryluréthannes, l' α - α' diméthyl-m-isopropénylbenzyl uréthane, l'allyluréthane, les acrylamides et méthacrylamides substitués ou non.
- D) 0 % à 5 % en poids de motifs monomères possédant au moins deux insaturations

- éthyléniques choisis d'une manière non limitative dans le groupe constitué par le diméthacrylate d'éthylène glycol, le triméthylolpropanetriacrylate, l'acrylate d'allyle, les maléates d'allyle, le méthylène-bis-acrylamide, le méthylène-bis-méthacrylamide, le tétrallyloxyéthane, les triallylcyanurates, les éthers allyliques obtenus à partir de polyols tels que le pentaérythritol, le sorbitol, le sucrose ou autres.

L'invention propose donc également un nouvel agent, d'une part réglant la rétention d'eau de sauces de couchage pour la fabrication du papier et carton, et d'autre part permettant de régler sans additifs complémentaires la viscosité de ladite sauce de couchage. Ce nouvel agent est caractérisé en ce qu'il est le copolymère ci-dessus défini.

- 10 Une rétention d'eau élevée des sauces de couchage signifie, dans le cadre de l'invention, une rétention d'eau supérieure à celle de l'art antérieur, à viscosité Brookfield égale.

Une viscosité Brookfield faible signifie, dans le cadre de l'invention, une viscosité inférieure à celle de l'art antérieur, à rétention d'eau égale.

- 15 L'invention concerne également les sauces de couchage contenant ledit agent.

Ces sauces de couchage selon l'invention se caractérisent en ce qu'elles contiennent, outre les additifs usuels, 0,1 % à 2,0 % en poids sec et préférentiellement 0,5 % à 1,0 % en poids sec, par rapport au poids sec des charges, du nouvel agent selon l'invention

- Ces sauces de couchage selon l'invention, sont préparées de manière classique par l'homme du métier par mélange dans l'eau, de suspensions aqueuses de charges minérales telles que par exemple les carbonates de calcium naturels notamment la craie, la calcite, le marbre ou encore les carbonates de calcium synthétiques, les dolomies, les kaolins, le talc, le dioxyde de titane, le blanc satin, le mica, l'argile calcinée, l'hydroxyde d'aluminium, le sulfate de calcium ou leurs mélanges, de l'agent rétenteur d'eau, éventuellement d'un ou plusieurs liants d'origine naturelle ou synthétique tels que par exemple la caséine, l'amidon, la carboxyméthylcellulose, d'alcools polyvinyliques ou encore de latex du type styrène-acrylate ou styrène-butadiène ou encore des latex acryliques ou vinyliques ou

autres.

Les sauces de couchages selon l'invention peuvent également contenir de manière connue des additifs usuels tels que des modificateurs de rhéologie, des charges organiques, des agents anti-mousse, des azurants optiques, des agents biocides, des lubrifiants, des hydroxydes alcalins, des agents insolubilisants tels que par exemple les urées et/ou
5 mélamine-formol, l'épichlorhydrine, et autres.

Selon l'invention, les sauces de couchage papetières contenant une ou plusieurs charges, le ou les rétenteurs d'eau, éventuellement un ou plusieurs liants polymères, des pigments, des azurants optiques et divers autres additifs papetiers sont caractérisées en ce que la rétention
10 d'eau et les viscosités Brookfield des sauces de couchage papetière sont simultanément réglées par l'utilisation de l'agent rétenteur d'eau selon l'invention.

La rétention d'eau des sauces de couchage est déterminée par la méthode décrite ci-après.

La sauce de couchage papetière à tester est soumise à une pression de 100 psi (7 bars) dans un cylindre standardisé, équipé d'une surface de type papier filtre capable de laisser passer
15 l'eau.

Après 20 minutes, le volume d'eau collecté est mesuré en ml.

Plus le volume d'eau collecté au bout de 20 minutes est faible, meilleure est la rétention.

Pour ce faire, on utilise un filtre-presse « API Fluid Loss Measurement » (figure 1) de la société Baroïd qui se compose essentiellement d'un étrier muni d'une vis de serrage
20 permettant le blocage des trois parties du corps du filtre.

Ce corps se compose :

- d'une embase percée d'un trou et dotée d'un ajutage par lequel s'écoule le filtrat. Cette embase supporte un tamis métallique de 60 à 80 mesh sur lequel est placé le papier filtre de 90 mm de diamètre (Whatman™ n° 50) dont l'équivalent est le type DURIEUX
25 BLEU™ n° 3.

- d'un cylindre de diamètre intérieur de 76,2 mm et de hauteur de 128 mm.
- d'un couvercle muni d'une arrivée de gaz comprimé, dont l'étanchéité avec le cylindre est assurée à l'aide d'un joint plat, du même type que ceux placés sur l'embase.

Pour utiliser le filtre-presse, on pose dans l'ordre :

- 5 - le joint sur l'embase
- le tamis sur les joints
- le papier filtre sur le tamis
- le second joint sur le papier filtre

et on emboîte le cylindre sur l'embase avant de verrouiller le système à baillonnette.

- 10 Puis on remplit de sauce de couchage à tester (environ 480 g jusqu'à 3 cm du haut du cylindre), avant de poser le couvercle sur le cylindre en intercalant un joint.

On place ensuite l'ensemble dans l'étrier et on bloque à l'aide de la vis de serrage, puis on dispose d'une éprouvette graduée sous l'ajutage.

On applique une pression de 7 bars en déclenchant simultanément un chronomètre.

- 15 On note alors après 20 minutes le volume de fluide recueilli dans l'éprouvette. La précision du résultat obtenu est de $\pm 0,2$ ml.

L'invention concerne enfin les papiers et cartons couchés avec les sauces de couchage selon l'invention.

- 20 D'autres caractéristiques et avantages de l'invention apparaîtront mieux à la lecture de la description qui va suivre, et en se référant aux exemples ci-dessous qui ne sauraient présenter un quelconque caractère limitatif de l'invention.

EXEMPLE 1

Cet exemple concerne l'évaluation de l'efficacité des agents selon l'invention par la détermination des différentes valeurs de viscosité Brookfield et de rétention d'eau des différentes sauces de couchage 100 % carbonate de calcium qui sont composées de :

- 5 - 100 parties, exprimées en matière sèche, d'une suspension aqueuse de carbonate de calcium commercialisée par la société Omya sous le nom de « HYDROCARB™ 90/78 ME »,
 - 12 parties, exprimées en matière sèche, d'un latex styrène-butadiène commercialisé par la société DOW sous le nom de « DL 950 »
- 10 - 0,5 partie, exprimée en matière sèche, de l'agent rétenteur d'eau à tester, à l'exception de la sauce de couchage de l'essai n° 2 qui en contient 0,1 partie.

Essai n° 1 :

- 15 Cet essai illustre l'art antérieur et met en œuvre une carboxyméthylcellulose (CMC) A de viscosité comprise entre 50 et 200 mPa.s mesurée dans une solution aqueuse à 4 % et à 25°C.

La teneur en matière sèche de la sauce de couchage est de l'ordre de 65,8 % et le pH est de l'ordre de 8,6 par ajustement avec une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium.

Essai n° 2 :

- 20 Cet essai illustre l'art antérieur et met en œuvre une carboxyméthylcellulose (CMC) A de viscosité comprise entre 50 et 200 mPa.s mesurée dans une solution aqueuse à 4 % et à 25°C.

La teneur en matière sèche de la sauce de couchage est de l'ordre de 66,2 % et le pH est de

l'ordre de 8,6 par ajustement avec une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium.

Essai n° 3 :

5 Cet essai illustre l'art antérieur et met en œuvre une carboxyméthylcellulose (CMC) B de viscosité comprise entre 20 et 50 mPa.s mesurée dans une solution aqueuse à 4 % et à 25°C.

La teneur en matière sèche de la sauce de couchage est de l'ordre de 66,2 % et le pH est de l'ordre de 8,6 par ajustement avec une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium.

Essai n° 4 :

10 Cet essai illustre l'art antérieur et met en œuvre une carboxyméthylcellulose (CMC) C de viscosité comprise entre 200 et 500 mPa.s mesurée dans une solution aqueuse à 4 % et à 25°C.

La teneur en matière sèche de la sauce de couchage est de l'ordre de 66,2 % et le pH est de l'ordre de 8,6 par ajustement avec une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium.

Essai n° 5 :

15 Cet essai illustre l'art antérieur et met en œuvre un agent rétenteur d'eau de l'art antérieur composé, en pourcentage massique en monomère, de 37 % d'acide méthacrylique et 63 % d'acrylate d'éthyle.

La teneur en matière sèche de la sauce de couchage est de l'ordre de 66,1 % et le pH est de l'ordre de 8,6 par ajustement avec une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium.

20 Essai n° 6 :

Cet essai illustre l'invention et met en œuvre un agent selon l'invention composé de :

- 40,6 % en poids de styrène,

- 44,1 % en poids d'acide méthacrylique,

- 15,3 % en poids d'acrylate de butyle.

La teneur en matière sèche de la sauce de couchage est de l'ordre de 65,8 % et le pH est de l'ordre de 8,6 par ajustement avec une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium.

5 Essai n° 7 :

Cet essai illustre l'invention et met en œuvre un agent selon l'invention composé de :

- 40,6 % en poids de méthacrylate de méthyle,

- 44,1 % en poids d'acide méthacrylique,

- 15,3 % en poids d'acrylate de butyle.

10 La teneur en matière sèche de la sauce de couchage est de l'ordre de 66,1 % et le pH est de l'ordre de 8,6 par ajustement avec une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium.

Essai n° 8

Cet essai illustre l'invention et met en œuvre un agent selon l'invention composé de :

- 30,6 % en poids de styrène,

15 - 44,1 % en poids d'acide méthacrylique,

- 15,3 % en poids d'acrylate de butyle.

- 10,0 % en poids de méthacrylate de tristyrylphénol oxyéthylé par 2 moles d'oxyde d'éthylène.

20 La teneur en matière sèche de la sauce de couchage est de l'ordre de 66,0 % et le pH est de l'ordre de 8,6 par ajustement avec une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium.

Essai n° 9:

Cet essai illustre l'invention et met en œuvre un agent selon l'invention composé de :

- 31,0 % en poids de styrène,
- 53,7 % en poids d'acide méthacrylique,
- 5 - 15,3 % en poids d'acrylate de butyle.

La teneur en matière sèche de la sauce de couchage est de l'ordre de 66,2 % et le pH est de l'ordre de 8,6 par ajustement avec une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium.

Essai n° 10 :

Cet essai illustre l'invention et met en œuvre un agent selon l'invention composé de :

- 10 - 39,7 % en poids de styrène,
- 43,1 % en poids d'acide méthacrylique,
- 15,0 % en poids d'acrylate de butyle,
- 2,2 % en poids de diméthacrylate d'éthylène glycol.

15 La teneur en matière sèche de la sauce de couchage est de l'ordre de 66,1 % et le pH est de l'ordre de 8,6 par ajustement avec une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium.

Essai n° 11 :

Cet essai illustre l'invention et met en œuvre un agent selon l'invention composé de :

- 40,6 % en poids de styrène,
- 30,8 % en poids d'acide méthacrylique,

- 13,3 % d'acide acrylique,
- 15,3 % en poids d'acrylate de butyle.
- La teneur en matière sèche de la sauce de couchage est de l'ordre de 65,9 % et le pH est de l'ordre de 8,5 par ajustement avec une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium.

5 Essai n° 12 :

Cet essai illustre l'invention et met en œuvre un agent selon l'invention composé de :

- 40,6 % en poids de styrène,
- 35,2 % en poids d'acide méthacrylique,
- 15,3 % en poids d'acrylate de butyle,
- 10 - 8,9 % en poids de méthacrylate d'éthylène glycol.

La teneur en matière sèche de la sauce de couchage est de l'ordre de 66,1 % et le pH est de l'ordre de 8,6 par ajustement avec une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium.

Essai n° 13 :

Cet essai illustre l'invention et met en œuvre un agent selon l'invention composé de :

- 15 - 39,7 % en poids de styrène,
- 43,1 % en poids d'acide méthacrylique,
- 15,0 % en poids d'acrylate de butyle,
- 2,2 % en poids de trivinyl cyclohexane.

La teneur en matière sèche de la sauce de couchage est de l'ordre de 66,1 % et le pH

est de l'ordre de 8,6 par ajustement avec une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium.

Essai n° 14 :

Cet essai illustre l'invention et met en œuvre un agent selon l'invention composé de :

- 40,1 % en poids de styrène,
- 5 - 43,5 % en poids d'acide méthacrylique,
- 13,1 % en poids d'acrylate de butyle,
- 1,3 % en poids de diméthacrylate d'éthylène glycol.

La teneur en matière sèche de la sauce de couchage est de l'ordre de 65,8 % et le pH est de l'ordre de 8,5 par ajustement avec une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium.

- 10 Les résultats de la mesure de rétention d'eau obtenus selon la méthode décrite plus haut dans la description sont rassemblés dans le tableau 1 ci-après.

Figurent également dans le tableau 1, les résultats des mesures de viscosité Brookfield déterminées à 10 et 100 tours par minute à 25°C à l'aide d'un viscosimètre Brookfield de type DV-1 équipé du mobile adéquat.

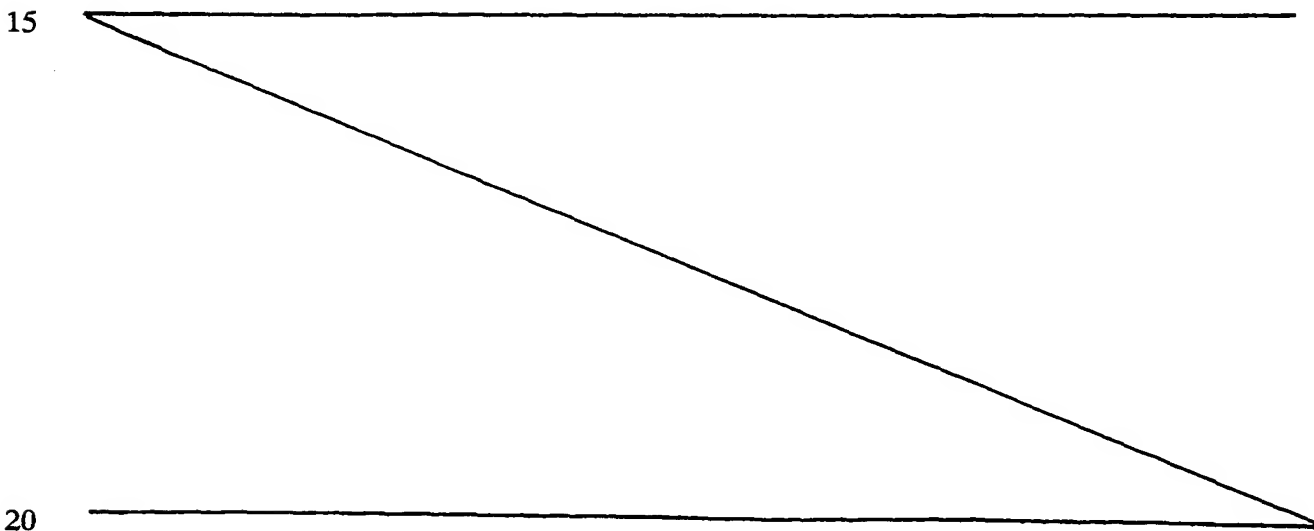


TABLEAU 1

| Essai n° | ART ANTERIEUR | | | | | INVENTION | | | | | | | | |
|---------------------------------------|---------------|------|------|-------|-------|-----------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 |
| Charge : CaCO ₃ (sec) | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| Liant : Latex styrène butadiène (sec) | 12 | 12 | 12 | 12 | 12 | 12 | 12 | 12 | 12 | 12 | 12 | 12 | 12 | 12 |
| Additif (sec) : | | | | | | | | | | | | | | |
| CMC A | 0,5 | | | | | | | | | | | | | |
| CMC A | | 0,1 | | | | | | | | | | | | |
| CMC B | | | 0,5 | | | | | | | | | | | |
| CMC C | | | | 0,5 | | | | | | | | | | |
| Copolymère essai n° 5 | | | | | 0,5 | | | | | | | | | |
| Copolymère essai n° 6 | | | | | | 0,5 | | | | | | | | |
| Copolymère essai n° 7 | | | | | | | 0,5 | | | | | | | |
| C polymère essai n° 8 | | | | | | | | 0,5 | | | | | | |
| C polymère essai n° 9 | | | | | | | | | 0,5 | | | | | |
| Copolymère essai n° 10 | | | | | | | | | | 0,5 | | | | |
| Copolymère essai n° 11 | | | | | | | | | | | 0,5 | | | |
| C polymère essai n° 12 | | | | | | | | | | | | 0,5 | | |
| Copolymère essai n° 13 | | | | | | | | | | | | | 0,5 | |
| C polymère essai n° 14 | | | | | | | | | | | | | | 0,5 |
| pH | 8,6 | 8,6 | 8,6 | 8,6 | 8,6 | 8,6 | 8,6 | 8,6 | 8,6 | 8,6 | 8,5 | 8,6 | 8,6 | 8,5 |
| Extrait Sec | 65,8 | 66,2 | 66,2 | 66,2 | 66,1 | 65,8 | 66,1 | 66,0 | 66,2 | 66,1 | 65,9 | 66,1 | 66,1 | 65,8 |
| Viscosité Brookfield mPas | 7280 | 1380 | 6000 | 10520 | 16300 | 840 | 5920 | 2260 | 7300 | 1350 | 1720 | 770 | 2320 | 1420 |
| | 1160 | 360 | 960 | 1600 | 2750 | 320 | 1120 | 660 | 1460 | 480 | 500 | 275 | 610 | 340 |
| Rétention d'eau (ml) | 5,0 | 5,9 | 5,7 | 3,6 | 1,5 | 5,0 | 3,1 | 2,6 | 1,7 | 4,3 | 4,6 | 4,5 | 3,9 | 4,9 |

La lecture du tableau 1 permet de mettre en évidence d'une part que, par rapport à un couple de viscosité et de rétention d'eau, dit ici standard, et représenté par l'essai n° 1, l'art antérieur ne permet de baisser (essais n° 2 et n° 3) ou d'élever (essai n° 4 et n° 5) la viscosité et la rétention d'eau que de façon concomitante.

- 5 D'autre part ce tableau 1 permet de mettre en évidence que, par rapport à un couple de viscosité et de rétention d'eau, dit ici standard, et représenté par l'essai n° 1 de l'art antérieur, l'objet de l'invention représenté par les essais n° 6, 7, 8, 10, 11 et 12 permet d'obtenir des rétentions d'eau supérieures ou égale au standard avec des viscosités correspondantes inférieures à celle du standard.

10

L'essai n° 9 montre qu'une valeur de rétention d'eau trois fois supérieure à celle du standard est obtenue pour une valeur de viscosité légèrement supérieure à celle du standard de l'art antérieur.

EXEMPLE 2

- 15 Cet exemple concerne l'évaluation de l'efficacité des agents selon l'invention par la détermination des différentes valeurs de viscosité Brookfield et de rétention d'eau des différentes sauces de couchage (80 % carbonate de calcium - 20 % kaolin) qui sont composées de :

- 80 parties, exprimées en matière sèche, d'une suspension aqueuse de carbonate de calcium commercialisée par la société Omya sous le nom de « HYDROCARB™ 90/78ME »,

20
- 20 parties, exprimées en matière sèche, d'un kaolin commercialisé par la société Huber sous le nom de « HYDRAGLOSS™ 90 »,

25
- 12 parties, exprimées en matière sèche, d'un latex styrène-butadiène commercialisé par la société DOW sous le nom de « DL 950 »,

25
- 0,5 partie, exprimée en matière sèche, de l'agent rétenteur d'eau à tester à l'exception de la sauce de couchage de l'essai n° 16 qui en contient 0,1 partie.

Essai n° 15 :

Cet essai illustre l'art antérieur et met en œuvre une carboxyméthylcellulose (CMC) A de viscosité comprise entre 50 et 200 mPa.s mesurée dans une solution aqueuse à 4 % et à 25°C.

- 5 La teneur en matière sèche de la sauce de couchage est de l'ordre de 65,8 % et le pH est de l'ordre de 8,6 par ajustement avec une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium.

Essai n° 16 :

- 10 Cet essai illustre l'art antérieur et met en œuvre une carboxyméthylcellulose (CMC) A de viscosité comprise entre 50 et 200 mPa.s mesurée dans une solution aqueuse à 4 % et à 25°C.

La teneur en matière sèche de la sauce de couchage est de l'ordre de 66,2 % et le pH est de l'ordre de 8,6 par ajustement avec une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium.

Essai n° 17 :

- 15 Cet essai illustre l'art antérieur et met en œuvre une carboxyméthylcellulose (CMC) B de viscosité comprise entre 20 et 50 mPa.s mesurée dans une solution aqueuse à 4 % et à 25°C.

La teneur en matière sèche de la sauce de couchage est de l'ordre de 66,0 % et le pH est de l'ordre de 8,6 par ajustement avec une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium.

Essai n° 18 :

- 20 Cet essai illustre l'art antérieur et met en œuvre une carboxyméthylcellulose (CMC) C de viscosité comprise entre 200 et 500 mPa.s mesurée dans une solution aqueuse à 4 % et à 25°C.

La teneur en matière sèche de la sauce de couchage est de l'ordre de 66,1 % et le pH est de l'ordre de 8,6 par ajustement avec une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium.

Essai n° 19 :

Cet essai illustre l'art antérieur et met en œuvre un agent rétenteur d'eau de l'art antérieur composé, en pourcentage massique en monomère, de 37 % d'acide méthacrylique et 63 % d'acrylate d'éthyle.

- 5 La teneur en matière sèche de la saucée de couchage est de l'ordre de 66,0 % et le pH est de l'ordre de 8,6 par ajustement avec une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium.

Essai n° 20 :

Cet essai illustre l'invention et met en œuvre un agent selon l'invention composé de :

- 10 - 40,6 % en poids de styrène,
 - 44,1 % en poids d'acide méthacrylique,
 - 15,3 % en poids d'acrylate de butyle.

La teneur en matière sèche de la sauce de couchage est de l'ordre de 66,2 % et le pH est de l'ordre de 8,6 par ajustement avec une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium.

15

Essai n° 21 :

Cet essai illustre l'invention et met en œuvre un agent selon l'invention composé de :

- 40,6 % en poids de méthacrylate de méthyle,
 - 44,1 % en poids d'acide méthacrylique,

20 - 15,3 % en poids d'acrylate de butyle.

La teneur en matière sèche de la sauce de couchage est de l'ordre de 65,9 % et le pH est de l'ordre de 8,6 par ajustement avec une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium.

Essai n° 22 :

Cet essai illustre l'invention et met en œuvre un agent selon l'invention composé de :

- 5 - 30,6 % en poids de styrène,
- 44,1 % en poids d'acide méthacrylique,
- 15,3 % en poids d'acrylate de butyle,
- 10,0 % en poids de méthacrylate de tristyrylphénol oxyéthylé par 2 moles d'oxyde d'éthylène.
- 10 La teneur en matière sèche de la sauce de couchage est de l'ordre de 66,0 % et le pH est de l'ordre de 8,6 par ajustement avec une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium.

Essai n° 23:

Cet essai illustre l'invention et met en œuvre un agent selon l'invention composé de :

- 31,0 % en poids de styrène,
- 15 - 53,7 % en poids d'acide méthacrylique,
- 15,3 % en poids d'acrylate de butyle.

La teneur en matière sèche de la sauce de couchage est de l'ordre de 65,8 % et le pH est de l'ordre de 8,6 par ajustement avec une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium.

Essai n° 24 :

- 20 Cet essai illustre l'invention et met en œuvre un agent selon l'invention composé de :

- 39,7 % en poids de styrène,
- 43,1 % en poids d'acide méthacrylique,
- 15,0 % en poids d'acrylate de butyle,
- 2,2 % en poids de diméthacrylate d'éthylène glycol.

- 5 La teneur en matière sèche de la sauce de couchage est de l'ordre de 66,0 % et le pH est de l'ordre de 8,6 par ajustement avec une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium.

Essai n° 25 :

Cet essai illustre l'invention et met en œuvre un agent selon l'invention composé de :

- 40,6 % en poids de styrène,
- 10 - 30,8 % en poids d'acide méthacrylique,
- 13,3 % d'acide acrylique,
- 15,3 % en poids d'acrylate de butyle.

La teneur en matière sèche de la sauce de couchage est de l'ordre de 66,1 % et le pH est de l'ordre de 8,5 par ajustement avec une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium.

15 Essai n° 26 :

Cet essai illustre l'invention et met en œuvre un agent selon l'invention composé de :

- 40,6 % en poids de styrène,
- 35,2 % en poids d'acide méthacrylique,
- 15,3 % en poids d'acrylate de butyle,

- 8,9 % en poids de méthacrylate d'éthylène glycol.

La teneur en matière sèche de la sauce de couchage est de l'ordre de 65,9 % et le pH est de l'ordre de 8,6 par ajustement avec une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium.

Essai n° 27 :

- 5 Cet essai illustre l'invention et met en œuvre un agent selon l'invention composé de :

- 39,7 % en poids de styrène,
- 43,1 % en poids d'acide méthacrylique,
- 15,0 % en poids d'acrylate de butyle,
- 2,2 % en poids de trivinyl cyclohexane.

- 10 La teneur en matière sèche de la sauce de couchage est de l'ordre de 66,0 % et le pH est de l'ordre de 8,6 par ajustement avec une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium.

Essai n° 28 :

Cet essai illustre l'invention et met en œuvre un agent selon l'invention composé de :

- 15
- 40,1 % en poids de styrène,
 - 43,5 % en poids d'acide méthacrylique,
 - 13,1 % en poids d'acrylate de butyle,
 - 1,3 % en poids de diméthacrylate d'éthylène glycol.

La teneur en matière sèche de la sauce de couchage est de l'ordre de 65,6 % et le pH est de

l'ordre de 8,6 par ajustement avec une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium.

Essai n° 29 :

Cet essai illustre l'invention et met en œuvre un agent selon l'invention composé de :

- 30,0 % en poids de styrène,
- 5 - 60,0 % en poids d'acide méthacrylique,
- 10,0 % en poids d'acrylate de butyle.

La teneur en matière sèche de la sauce de couchage est de l'ordre de 65,8 % et le pH est de l'ordre de 8,6 par ajustement avec une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium.

10 Les résultats de la mesure de rétention d'eau obtenus selon la méthode décrite plus haut dans la description sont rassemblés dans le tableau 2 ci-après.

Figurent également dans le tableau 2, les résultats des mesures de viscosité Brookfield déterminées à 10 et 100 tours par minute à 25°C à l'aide d'un viscosimètre Brookfield de type DV-1 équipé du mobile adéquat.

15

20

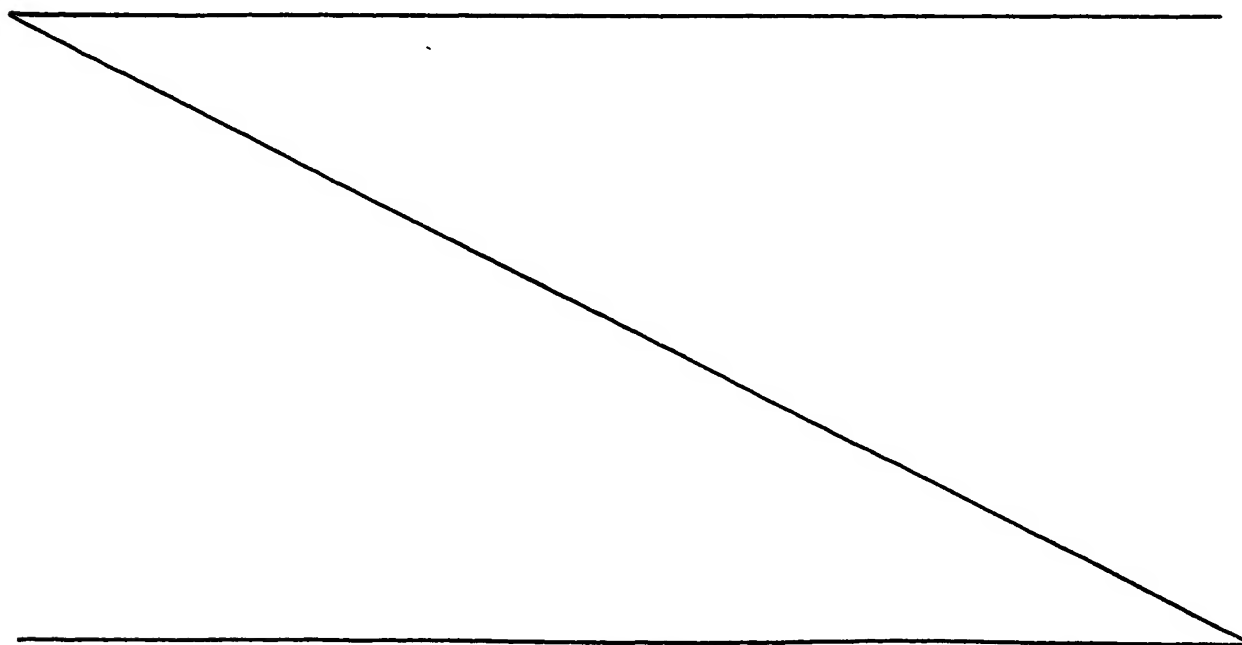


TABLEAU 2

| Essais n° | ART ANTERIEUR | | | | | | | | | | INVENTION | | | | | | | | | |
|-------------------------------|---------------|------|------|-------|-------|------|------|------|------|------|-----------|------|------|------|------|--|--|--|--|--|
| | 15 | 16 | 17 | 18 | 19 | 20 | 21 | 22 | 23 | 24 | 25 | 26 | 27 | 28 | 29 | | | | | |
| Charge : CaCO3 (sec) | 80 | 80 | 80 | 80 | 80 | 80 | 80 | 80 | 80 | 80 | 80 | 80 | 80 | 80 | 80 | | | | | |
| Charge : Kaolin (sec) | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | | | | | |
| Latex styrène butadiène (sec) | 12 | 12 | 12 | 12 | 12 | 12 | 12 | 12 | 12 | 12 | 12 | 12 | 12 | 12 | 12 | | | | | |
| Additif (sec) : | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| CMC A | 0,5 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| CMC A | | 0,1 | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| CMC B | | | 0,5 | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| CMC C | | | | 0,5 | | | | | | | | | | | | | | | | |
| C polymère essai n° 19 | | | | | 0,5 | | | | | | | | | | | | | | | |
| Copolymère essai n° 20 | | | | | | 0,5 | | | | | | | | | | | | | | |
| Copolymère essai n° 21 | | | | | | | 0,5 | | | | | | | | | | | | | |
| Copolymère essai n° 22 | | | | | | | | 0,5 | | | | | | | | | | | | |
| Copolymère essai n° 23 | | | | | | | | | 0,5 | | | | | | | | | | | |
| Copolymère essai n° 24 | | | | | | | | | | 0,5 | | | | | | | | | | |
| Copolymère essai n° 25 | | | | | | | | | | | 0,5 | | | | | | | | | |
| Copolymère essai n° 26 | | | | | | | | | | | | 0,5 | | | | | | | | |
| C polymère essai n° 27 | | | | | | | | | | | | | 0,5 | | | | | | | |
| Copolymère essai n° 28 | | | | | | | | | | | | | | 0,5 | | | | | | |
| C polymère essai n° 29 | | | | | | | | | | | | | | | 0,5 | | | | | |
| pH | 8,6 | 8,6 | 8,6 | 8,6 | 8,6 | 8,6 | 8,6 | 8,6 | 8,6 | 8,6 | 8,6 | 8,6 | 8,6 | 8,6 | 8,6 | | | | | |
| Extrait Sec | 65,8 | 66,2 | 66 | 66,1 | 66 | 66,2 | 65,9 | 66,0 | 65,8 | 66,0 | 66,1 | 65,9 | 66,0 | 65,6 | 65,8 | | | | | |
| % | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Viscosités Brookfield mPas | 7470 | 2280 | 7040 | 11400 | 16900 | 1880 | 8040 | 4760 | 4530 | 4120 | 4680 | 1500 | 3000 | 2100 | 6800 | | | | | |
| | 1280 | 480 | 1160 | 1880 | 2700 | 520 | 1610 | 1150 | 860 | 910 | 1130 | 470 | 780 | 440 | 1560 | | | | | |
| Rétention d'eau(ml) | 4,3 | 5,5 | 4,5 | 3,1 | 1,8 | 5,8 | 2,4 | 3,1 | 2,2 | 3,0 | 4,2 | 5,5 | 4,8 | 5,1 | 2,6 | | | | | |
| Vol en 20min | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |

5

10

15

La lecture du tableau 2 permet de mettre en évidence d'une part que, par rapport à un couple de viscosité et de rétention d'eau, dit ici standard, et représenté par l'essai n° 15, l'art antérieur ne permet de baisser (essais n° 16 et n° 17) ou d'élever (essai n° 18 et n° 19) la viscosité et la rétention d'eau que de façon concomitante.

5

D'autre part ce tableau 2 permet de mettre en évidence que, par rapport à un couple de viscosité et de rétention d'eau, dit ici standard, et représenté par l'essai n° 15 de l'art antérieur, l'objet de l'invention représenté par les essais n° 21, 22, 23, 24, 25 et 29 permet d'obtenir des rétentions d'eau supérieures ou égales au standard avec des viscosités 10 correspondantes inférieures à celles de l'art antérieur.

Les essais n° 20 et 28 montrent qu'une rétention d'eau légèrement inférieure à celle du standard est obtenue pour une viscosité très sensiblement inférieure à celle du standard de l'art antérieur.

15

REVENDICATIONS

1/ Utilisation, pour la fabrication des sauces de couchage papetières, d'un copolymère comme agent permettant de régler simultanément la rétention d'eau de la sauce de couchage et sa viscosité Brookfield caractérisée en ce que ledit copolymère est
 5 hydrosoluble en milieu neutre ou alcalin et en ce qu'il consiste en copolymères composés de :

A) 25 % à 45 % en poids de motifs monomères dont l'homopolymère a une $T_g > 90^\circ\text{C}$

B) 30 % à 65 % en poids de motifs monomères anioniques.

C) 0 % à 30 % en poids de motifs monomères non ioniques autres que les monomères A)

10 D) 0 % à 5 % en poids de motifs monomères réticulants.

2/ Utilisation, pour la fabrication des sauces de couchage papetières, d'un copolymère selon la revendication 1 caractérisée en ce que ledit copolymère est hydrosoluble en milieu neutre ou alcalin et en ce qu'il consiste en copolymères composés de :

A) 25 % à 45 % en poids de motifs monomères choisis parmi le styrène, l' α -méthylstyrène
 15 et leurs dérivés ou encore parmi le méthacrylate de méthyle

B) 30 % à 65 % en poids de motifs monomères anioniques choisis parmi l'acide acrylique ou l'acide méthacrylique ou leurs mélanges et éventuellement choisi parmi :

- l'acide acrylamido propane sulfonique ou AMPS,

- les phosphates ou sulfates ou phosphonates ou sulfonates de (méth)acrylate d'éthylène glycol ou de propylène glycol,
 20

- le métallylsulfonate (MTAS) ou l'allylsulfonate de sodium,

- l'acide itaconique,

- le styrène sulfonate de sodium,

- l'anhydride tétrahydrophthalique.

5 C) 0 % à 30 % en poids de motifs monomères non ioniques autres que les monomères A) choisis parmi les esters ou éthers d'acide acrylique ou méthacrylique, les monomères oxyalkylés à insaturation éthylénique terminés par une chaîne, linéaire ou ramifiée telle que les groupes linéaires ou ramifiés alkyle, aryle, alkylaryle, arylalkyle ayant 1 à 50 atomes de carbone et notamment les groupes di-, tri- et tétrastyrylphénol, les nonylsphénols ou encore choisis parmi les esters vinyliques, les éthers allyliques ou encore le diisobutylène, la vinylpyrrolidone, la vinylcaprolactame, l'acrylonitrile, les insaturés uréthannes, les
10 acrylamide et méthacrylamide substitués ou non,

D) 0 % à 5 % en poids de motifs monomères réticulants choisis parmi les monomères possédant au moins deux insaturations éthyléniques.

3/ Utilisation, pour la fabrication des saucés de couchage papetières, d'un copolymère selon la revendication 2 caractérisée en ce que ledit copolymère est hydrosoluble en milieu
15 neutre ou alcalin et en ce qu'il consiste en copolymères composés de :

A) 25 % à 45 % en poids de motifs monomères choisis parmi le styrène, l' α -méthylstyrène et leurs dérivés ou encore parmi le méthacrylate de méthyle

B) 30 % à 65 % en poids de motifs monomères anioniques choisis parmi l'acide acrylique ou l'acide méthacrylique ou leurs mélanges et éventuellement choisi parmi :

20 - l'acide acrylamido propane sulfonique ou AMPS,

- les phosphates ou sulfates ou phosphonates ou sulfonates de (méth)acrylate d'éthylène glycol ou de propylène glycol,

- le métallylsulfonate (MTAS) ou l'allylsulfonate de sodium,

- l'acide itaconique,

- le styrène sulfonate de sodium,

- l'anhydride tétrahydrophtalique.

- 5 C) 0 % à 30 % en poids de motifs monomères non ioniques autres que les monomères A) choisis d'une manière plus particulière parmi les acrylates ou méthacrylates de méthyle, éthyle, butyle, 2-éthyl-hexyle, d'éthylène ou propylène glycol, les acrylates ou méthacrylates oxyéthylés terminés par une chaîne, linéaire ou ramifiée telle que les groupes linéaires ou ramifiés alkyle, aryle, alkylaryle, arylalkyle ayant 1 à 50 atomes de carbone et notamment les groupes di-, tri- et tétrastyrylphénol, les nonylsphénols, ou encore plus
- 10 particulièrement choisis parmi l'acétate de vinyle, les éthers allyliques ou encore le diisobutylène, la vinylpyrrolidone, la vinylcaprolactame, l'acrylonitrile, les acryluréthannes, les méthacryluréthannes, l' α - α' diméthyl-m-isopropénylbenzyl uréthane, l'allyluréthane, les acrylamide et méthacrylamide substitués ou non,

- 15 D) 0 % à 5 % en poids de motifs monomères possédant au moins deux insaturations éthyléniques choisis d'une manière non limitative dans le groupe constitué par le diméthacrylate d'éthylène glycol, le triméthylolpropanetriacrylate, l'acrylate d'allyle, les maléates d'allyle, le méthylène-bis-acrylamide, le méthylène-bis-méthacrylamide, le tétrallyloxyéthane, les triallylcyanurates, les éthers allyliques obtenus à partir de polyols tels que le pentaérythritol, le sorbitol, le sucrose ou autres.

- 20 4/ Nouvel agent permettant de régler simultanément la rétention d'eau de la sauce de couchage et sa viscosité Brookfield caractérisée en ce que ledit agent est un copolymère hydrosoluble en milieu neutre ou alcalin et en ce qu'il est composé de :

A) 25 % à 45 % en poids de motifs monomères dont l'homopolymère a une $T_g > 90^\circ\text{C}$.

B) 30 % à 65 % en poids de motifs monomères anioniques.

- 25 C) 0 % à 30 % en poids de motifs monomères non ioniques autres que les monomères A).

D) 0 % à 5 % en poids de motifs monomères réticulants.

5/ Nouvel agent permettant de régler simultanément la rétention d'eau de la sauce de couchage et sa viscosité Brookfield selon la revendication 4 caractérisé en ce que ledit agent est un copolymère hydrosoluble en milieu neutre ou alcalin et en ce qu'il est composé de :

5 A) 25 % à 45 % en poids de motifs monomères choisis parmi le styrène, l' α -méthylstyrène et leurs dérivés ou encore parmi le méthacrylate de méthyle

B) 30 % à 65 % en poids de motifs monomères anioniques choisis parmi l'acide acrylique ou l'acide méthacrylique ou leurs mélanges et éventuellement choisi parmi :

- l'acide acrylamido propane sulfonique ou AMPS,

10 - les phosphates ou sulfates ou phosphonates ou sulfonates de (méth)acrylate d'éthylène glycol ou de propylène glycol,

- le métallylsulfonate (MTAS) ou l'allylsulfonate de sodium,

- l'acide itaconique,

- le styrène sulfonate de sodium,

15 - l'anhydride tétrahydrophthalique.

C) 0 % à 30 % en poids de motifs monomères non ioniques autres que les monomères A) choisis parmi les esters ou éthers d'acide acrylique ou méthacrylique, les monomères oxyalkylés à insaturation éthylénique terminés par une chaîne, linéaire ou ramifiée telle que les groupes linéaires ou ramifiés alkyle, aryle, alkylaryle, arylalkyle ayant 1 à 50 atomes de
20 carbone et notamment les groupes di-, tri- et tétrastyrylphénol, les nonylsphénols ou encore choisis parmi les esters vinyliques, les éthers allyliques ou encore le diisobutylène, la vinylpyrrolidone, la vinylcaprolactame, l'acrylonitrile, les insaturés uréthannes, les acrylamide et méthacrylamide substitués ou non,

D) 0 % à 5 % en poids de motifs monomères réticulants choisis parmi les monomères

possédant au moins deux insaturations éthyléniques.

6/ Nouvel agent permettant de régler simultanément la rétention d'eau de la sauce de couchage et sa viscosité Brookfield selon la revendication 5 caractérisé en ce que ledit agent est un copolymère hydrosoluble en milieu neutre ou alcalin et en ce qu'il est
5 composé de :

A) 25 % à 45 % en poids de motifs monomères choisis parmi le styrène, l' α -méthylstyrène et leurs dérivés ou encore parmi le méthacrylate de méthyle.

B) 30 % à 65 % en poids de motifs monomères anioniques choisis parmi l'acide acrylique ou l'acide méthacrylique ou leurs mélanges et éventuellement choisi parmi :

10 - l'acide acrylamido propane sulfonique ou AMPS,

- les phosphates ou sulfates ou phosphonates ou sulfonates de (méth)acrylate d'éthylène glycol ou de propylène glycol, .

- le métallylsulfonate (MTAS) ou l'allylsulfonate de sodium,

- l'acide itaconique,

15 - le styrène sulfonate de sodium,

- l'anhydride tétrahydrophthalique.

C) 0 % à 30 % en poids de motifs monomères non ioniques autres que les monomères A) choisis d'une manière plus particulière parmi les acrylates ou méthacrylates de méthyle, éthyle, butyle, 2-éthyl-hexyle, d'éthylène ou propylène glycol, les acrylates ou
20 méthacrylates oxyéthylés terminés par une chaîne, linéaire ou ramifiée telle que les groupes linéaires ou ramifiés alkyle, aryle, alkylaryle, arylalkyle ayant 1 à 50 atomes de carbone et notamment les groupes di-, tri- et tétrastyrylphénol, les nonylsphénols, ou encore plus particulièrement choisis parmi l'acétate de vinyle, les éthers allyliques ou encore le diisobutylène, la vinylpyrrolidone, la vinylcaprolactame, l'acrylonitrile, les

acryluréthannes, les méthacryluréthannes, l' α - α' diméthyl-m-isopropénylbenzyl uréthane, l'allyluréthane, les acrylamide et méthacrylamide substitués ou non,

- D) 0 % à 5 % en poids de motifs monomères possédant au moins deux insaturations éthyléniques choisis d'une manière non limitative dans le groupe constitué par le
- 5 diméthacrylate d'éthylène glycol, le triméthylolpropanetriacrylate, l'acrylate d'allyle, les maléates d'allyle, le méthylène-bis-acrylamide, le méthylène-bis-méthacrylamide, le tétrallyloxyéthane, les triallylcyanurates, les éthers allyliques obtenus à partir de polyols tels que le pentaérythritol, le sorbitol, le sucrose ou autres.

- 7/ Sauce de couchage papetière caractérisée en ce qu'elle contient, outre les additifs usuels,
- 10 le nouvel agent selon l'une quelconque des revendications 4 à 6.

8/ Sauce de couchage papetière selon la revendication 7 caractérisée en ce qu'elle contient, outre les additifs usuels, 0,1 % à 2,0 % en poids sec et préférentiellement 0,5 % à 1,0 % en poids sec, par rapport au poids sec des charges, du nouvel agent selon l'une quelconque des revendications 4 à 6.

- 15 9/ Sauce de couchage papetière selon l'une quelconque des revendications 7 ou 8 caractérisée en ce que sa rétention d'eau et sa viscosité Brookfield sont réglées simultanément.

10/ Papier et carton couché avec la sauce de couchage selon l'une quelconque des revendications 7 à 9.

autres.

Les sauces de couchages selon l'invention peuvent également contenir de manière connue des additifs usuels tels que des modificateurs de rhéologie, des charges organiques, des agents anti-mousse, des azurants optiques, des agents biocides, des lubrifiants, des hydroxydes alcalins, des agents insolubilisants tels que par exemple les urées et/ou
5 mélamine-formol, l'épichlorhydrine, et autres.

Selon l'invention, les sauces de couchage papetières contenant une ou plusieurs charges, le ou les rétenteurs d'eau, éventuellement un ou plusieurs liants polymères, des pigments, des azurants optiques et divers autres additifs papetiers sont caractérisées en ce que la rétention
10 d'eau et les viscosités Brookfield des sauces de couchage papetière sont simultanément réglées par l'utilisation de l'agent rétendeur d'eau selon l'invention.

La rétention d'eau des sauces de couchage est déterminée par la méthode décrite ci-après.

La sauce de couchage papetière à tester est soumise à une pression de 100 psi (7 bars) dans un cylindre standardisé, équipé d'une surface de type papier filtre capable de laisser passer
15 l'eau.

Après 20 minutes, le volume d'eau collecté est mesuré en ml.

Plus le volume d'eau collecté au bout de 20 minutes est faible, meilleure est la rétention.

Pour ce faire, on utilise un filtre-presse « API Fluid Loss Measurement » (figure 1/1) de la société Baroïd qui se compose essentiellement d'un étrier (1) muni d'une vis de serrage (2)
20 permettant le blocage des trois parties du corps du filtre (3).

Ce corps (3) se compose :

- d'une embase (4) percée d'un trou et dotée d'un ajutage par lequel s'écoule le filtrat. Cette embase (4) supporte un tamis métallique (5) de 60 à 80 mesh sur lequel est placé le papier filtre (6) de 90 mm de diamètre (Whatman™ n° 50) dont l'équivalent est le
25 type DURIEUX BLEU™ n° 3.

- d'un cylindre de diamètre intérieur de 76,2 mm et de hauteur de 128 mm.
- d'un couvercle (7) muni d'une arrivée de gaz comprimé, dont l'étanchéité avec le cylindre est assurée à l'aide d'un joint plat (8), du même type que ceux (9) placés sur l'embase (4).

5 Pour utiliser le filtre-presse, on pose dans l'ordre :

- le joint (9) sur l'embase (4)
- le tamis (5) sur les joints (9)
- le papier filtre (6) sur le tamis (5)
- le second joint (10) sur le papier filtre (6)

10 et on emboîte le cylindre sur l'embase (4) avant de verrouiller le système à baillonnette.

Puis on remplit de sauce de couchage à tester (environ 480 g jusqu'à 3 cm du haut du cylindre), avant de poser le couvercle (7) sur le cylindre en intercalant un joint (8).

On place ensuite l'ensemble dans l'étrier (1) et on bloque à l'aide de la vis de serrage (2), puis on dispose d'une éprouvette (12) graduée sous l'ajutage.

15 On applique une pression de 7 bars en déclenchant simultanément un chronomètre.

On note alors après 20 minutes le volume de fluide recueilli dans l'éprouvette (12). La précision du résultat obtenu est de $\pm 0,2$ ml.

L'invention concerne enfin les papiers et cartons couchés avec les sauces de couchage selon l'invention.

20 D'autres caractéristiques et avantages de l'invention apparaîtront mieux à la lecture de la description qui va suivre, et en se référant aux exemples ci-dessous qui ne sauraient présenter un quelconque caractère limitatif de l'invention.

FIGURE 1/1

Matériel de mesure de rétention d'eau

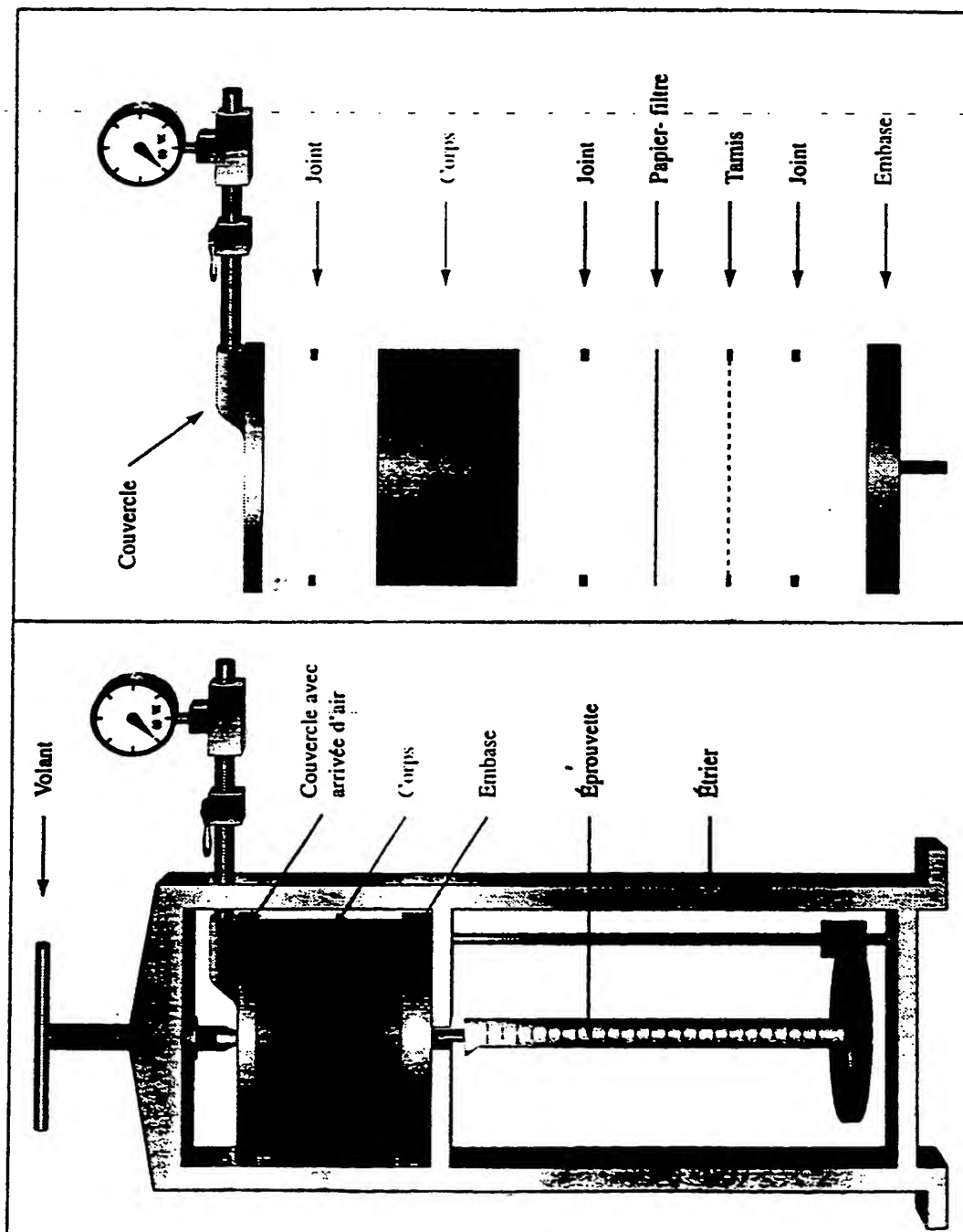
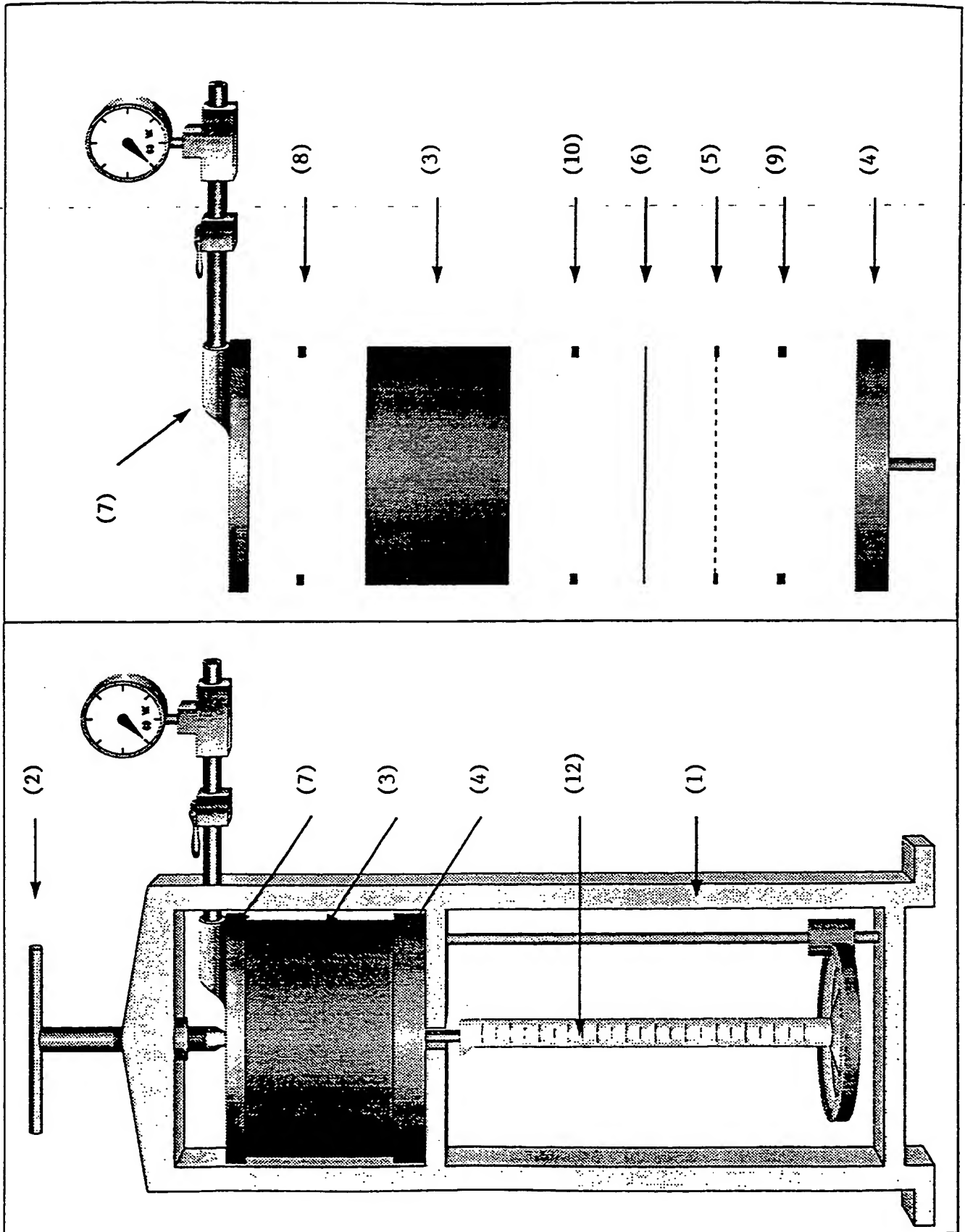


PLANCHE 1/1

FIGURE 1





2
3
4
5

6
7
8
9

10